

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002179

International filing date: 14 February 2005 (14.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-035281
Filing date: 12 February 2004 (12.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年 2月 12日

出願番号 Application Number: 特願 2004-035281

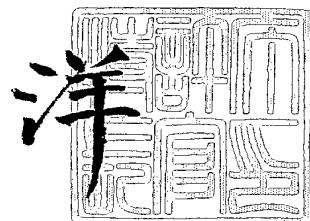
[ST. 10/C]: [JP 2004-035281]

出願人 Applicant(s): ダイキン工業株式会社

2005年 3月 31日

特許長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特 2005-3028314

【書類名】 特許願
【整理番号】 832004JP
【提出日】 平成16年 2月12日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C25D 3/00
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘3番地 株式会社ダイキン環境研究所内
 【氏名】 永井 隆文
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘3番地 株式会社ダイキン環境研究所内
 【氏名】 藤井 和久
【特許出願人】
 【識別番号】 000002853
 【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100065215
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三枝 英二
 【電話番号】 06-6203-0941
【選任した代理人】
 【識別番号】 100076510
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 掛樋 悠路
【選任した代理人】
 【識別番号】 100086427
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小原 健志
【選任した代理人】
 【識別番号】 100099988
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 斎藤 健治
【選任した代理人】
 【識別番号】 100105821
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 藤井 淳
【選任した代理人】
 【識別番号】 100099911
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 関 仁士
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108084
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中野 瞳子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001616
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9706711

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

金属塩を含む水溶液とCO₂の共存下に電気めっきを行う方法であって、CO₂は液体、亜臨界または超臨界状態で存在し、CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物を、前記水溶液とCO₂の共存系にさらに添加することを特徴とする方法：

ここでCO₂親和性部分とは

- (1) ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、およびこれらとポリオキシエチレンとの共重合体；
- (2) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素アルキル基；
- (3) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素ポリエーテル；及び
- (4) ジアルキルシリコキシ基

からなる群から選ばれる少なくとも1種を示す。

【請求項 2】

前記ノニオン系化合物が、エーテル系又はエステル系化合物である請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記ノニオン系化合物が、アルコール系化合物である請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記ノニオン系化合物が、フッ素化炭化水素である請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

前記ノニオン系化合物が、ポリアルキルシリコサンである請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

金属塩を含む水溶液とCO₂及びCO₂親和性部分を有するノニオン系化合物を含むめっき浴であって、CO₂が液体、亜臨界または超臨界状態で存在するめっき浴。

【請求項 7】

CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物からなる液体、亜臨界または超臨界状態のCO₂の存在下で行う電気めっき用の添加剤。

【請求項 8】

下記の特徴を有するめっき被膜：

- (1) 径が1μm以上のピンホールが1cm²当たり1個以下；
- (2) 被膜の厚みが1μm以下；および
- (3) 被膜の面粗度が10nm以下。

【書類名】明細書

【発明の名称】CO₂存在下での電気めっき

【技術分野】

【0001】

本発明はCO₂を代替溶媒とする環境対応技術に関する。さらに詳しくはCO₂を溶媒とする電気化学反応の効率化技術およびそれを用いた電気めっき技術に関する。

【背景技術】

【0002】

環境問題の顕在化により、毒性の高い有機溶媒の代わりに、CO₂を溶媒として利用する技術が注目されている。またCO₂中で化合物を扱うことが出来れば、廃水処理費が大幅に削減できる可能性があり、染色、めっきなど廃水処理コストの大きい産業分野への応用が特に注目されている。このような技術背景の下に、金属塩水溶液とCO₂を攪拌下に懸濁させて、電気めっきを行う技術が開示されている（特許文献1、非特許文献1、2）。ここで開示されている情報によれば、本技術はピンホールレスで付き回りの良い、さらには形成される結晶粒径が小さいことによるめっき皮膜の高硬度化が期待でき、既存の電気めっきに比較して高品質のめっき皮膜が形成される技術である。

【0003】

しかしながら、我々が本技術を詳細に追試したところ、ピンホールレスで良好なめっき皮膜を形成するためには、界面活性剤を含めためっき操作条件に大きな制限が存在することが判った。

【0004】

例えば、ここで開示されている技術では、界面活性剤として炭化水素系界面活性剤であるポリオキシエチレンブロック体ないしはポリオキシエチレンアルキルエーテルが用いられている。これらの界面活性剤はCO₂—水系での界面活性機能が低いため、界面活性剤を金属塩水溶液（以下めっき液と略記）に対して3～6wt%と多量に用いている（特許文献1および非特許文献1、2）。このため、実用にあたってめっき皮膜に付着した界面活性剤およびめっき液の除去と乾燥の問題の解決が求められる。

【0005】

さらにここで用いられているポリオキシエチレン化合物は水溶性も大きいために、めっき液中にもかなり溶解する。このため、めっき操作後にめっき浴内でのCO₂とめっき液との分離が容易に進行せず、さらには後工程に於ける減圧時に界面活性剤及びめっき液を含んだ気泡が大量に発生して配管等に侵入し、配管詰まりの問題が発生する。配管詰まりの問題は、技術の実用化にあたりスループットにおいて大きな効率の低下を招く。

【0006】

さらにこれら界面活性剤には、めっき浴内での電気化学的条件下での化学的な安定性が求められるが、これまでに充分に検討されてはいない。

【0007】

これまでにCO₂中で機能する界面活性剤は非常に限られている（特許文献2、非特許文献3）。

【0008】

さらには本超臨界めっき技術に関しては、使用する界面活性剤とめっきの操作性や出来るめっき被膜との関連についての情報はこれまでに存在しない。

【特許文献1】 WO02/16673

【特許文献2】 特開平10-36680

【非特許文献1】 吉田ら、月刊MATERIAL STAGE, Vol.1, No.9, 2001, 70頁

【非特許文献2】 吉田ら、Surface and Coatings Technology, Vol.173, 2003, 285頁

【非特許文献3】 大竹ら、表面、2002年、40巻、353頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、CO₂を溶媒とする電気化学反応の効率化技術およびそれを用いた電気めっき技術を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本質的に混じり合わないCO₂と金属塩水溶液を乳化ないし混濁させることにより電気化学反応を行う機構の観点から、本発明者はCO₂親和性部分を有する化合物を使用しての検討を行った。するとアニオン系ではめっき液中で不溶な塩を形成し、めっきが出来ない、あるいはめっきが出来ても配管詰まりを生じた。またカチオン系界面活性剤ではめっき皮膜は形成されなかった。これに対してノニオン系化合物ではうまくめっき操作が行えた。さらにはCO₂中の電気めっきに応用するにあたり、めっき槽内でのめっき膜形成機構を考察した結果、以下の発明を完成するに至った。

【0011】

1. 金属塩を含む水溶液とCO₂の共存下に電気めっきを行う方法であって、CO₂は液体、亜臨界または超臨界状態で存在し、CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物を、前記水溶液とCO₂の共存系にさらに添加することを特徴とする方法：

ここでCO₂親和性部分とは

- (1) ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、およびこれらとポリオキシエチレンとの共重合体；
- (2) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素アルキル基；
- (3) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素ポリエーテル；及び
- (4) ジアルキルシロキシ基

からなる群から選ばれる少なくとも1種を示す。

【0012】

2. 前記ノニオン系化合物が、エーテル系又はエステル系化合物である請求項1に記載の方法。

【0013】

3. 前記ノニオン系化合物が、アルコール系化合物である項1に記載の方法。

【0014】

4. 前記ノニオン系化合物が、フッ素化炭化水素である項1に記載の方法。

【0015】

5. 前記ノニオン系化合物が、ポリアルキルシロキサンである項1に記載の方法。

【0016】

6. 金属塩を含む水溶液とCO₂及びCO₂親和性部分を有するノニオン系化合物を含むめっき浴であって、CO₂が液体、亜臨界または超臨界状態で存在するめっき浴。

【0017】

7. CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物からなる液体、亜臨界または超臨界状態のCO₂の存在下で行う電気めっき用の添加剤。

【0018】

8. 下記の特徴を有するめっき被膜：

- (1) 径が1μm以上のピンホールが1cm²当たり1個以下；
- (2) 被膜の厚みが1μm以下；および
- (3) 被膜の面粗度が10nm以下。

【発明の効果】

【0019】

本発明では、CO₂—めっき液である電解質（例えは金属塩）の水溶液間で良好な乳化能と操作時に発生するガス気泡の離脱消泡性能と基体—めっき液およびCO₂間の適度のぬれ性能を合わせ持つ、CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物を使用することにより、電気めっき反応を効率化すると共に、非常に良好な金属皮膜を形成させることができる。さらにめっき後の後工程も簡便化でき、スループットも大きく改善された。

【0020】

本発明のノニオン系化合物を使用すると、攪拌後の二酸化炭素一金属水溶液が速やかに分離するため、従来問題となっていた金属水溶液と二酸化炭素の泡が配管内部まで入り込み、金属塩が内部に詰まる等の問題を確実に回避できる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0021】**

CO₂中での電気化学反応は本質的に混ざり合わないCO₂—めっき液を、CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物により攪拌時だけ乳化状態(O/W型ミセル)又は混濁状態を形成させ、攪拌を止めた時にはCO₂—めっき液は適度な速度で分離することが望ましい。さらにめっき操作中に基体上に発生する水素等のガスの気泡を速やかに離脱消泡する能力がピンホールレス性に対して非常に重要である。さらに皮膜形成時には、めっき液及びCO₂それぞれと基体とのぬれ性をコントロールすることにより、めっき液からなるミセル由來のめっき皮膜の荒れを抑えることが可能である。

【0022】

本発明者は以上のような機能を求めるには、CO₂への親和性を有しつつ適度な親水性を有することが重要であり、この点から分子内に電荷を有する基を含まない(ノニオン系)でCO₂親和性部分を有する化合物が有効であるという結論に至った。

【0023】

以下に述べるように具体的にめっき操作の検討を行ったところ、ノニオン系の化合物だけが良好な機能を示すことが判明した。これに対して、アニオン系およびカチオン系界面活性剤ではめっき皮膜が形成されないか、或いは操作上に大きな問題点が存在することが判った(比較例参照)。

【0024】

即ち本技術に有効なノニオン系の化合物は、CO₂への高い溶解度を有することによりCO₂をめっき液中に有効に分散、混濁ないし乳化させる機能と、めっき操作中に基体上に発生する気泡を容易に離脱消泡する機能、さらにはめっき液およびCO₂と基体とのそれぞれの間に適度なぬれ性を兼ね備えていると考えられる。

【0025】

ここで必須の機能である適度なぬれ性の発現は、ノニオン系の前記化合物に由来する性質であるが、さらにこの中でも最適化合物の選定は、界面活性剤に対する種々のパラメータから判断することが可能である。

【0026】

本発明の好ましい実施形態の1つにおいて、CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物は、CO₂親和性部分と親水性基を有する。

【0027】

CO₂親和性部分(R_f)と親水性基(R_h)のバランスとしては、以下の比であることが望ましい。親水性基が炭化水素の場合、それぞれの炭素数はR_f:R_hが20:1~1:2(特に10:1~1:1のものが望ましい)。親水性基がエーテル基を含む基である場合には、R_f:R_hが20:1~1:1(特に5:1~2:1)のものが望ましい)。

【0028】

本発明のさらに好ましい実施形態の1つにおいて、本発明のCO₂親和性部分を有するノニオン系化合物は、CO₂親和性部分(R_f)と親水性基(R_h)を適當な連結基(X)(Xは単結合、或いは、O, S, NH, NR(R:アルキル基)、C=O, C(O)O, OC(O), C(O)S, SC(O), C(O)NH, C(O)NR(R:アルキル基), NH(O)C, NR(O)C, CH₂, CHR, CR₂(R:アルキル基))で連結された構造を有し、R_fとX又はR_hとXの間にはさらに、フッ素化されていてもよい直鎖又は分枝を有するアルキレン基(A)(例えば、(CH₂)_m, (CF₂)_n, CF(CF₃), (CF₂)_n(CH₂)など)を介在させてもよい。

【0029】

CO₂親和性部分(R_f)としては、(1) ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、およびこれらとポリオキシエチレンとの共重合体；(2) 一部または全ての水素原子がフッ

素置換された含フッ素アルキル基；(3) 含フッ素ポリエーテル；及び(4) ジアルキルシロキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0030】

親水性基(R_h)としては、分子内に電荷を有する基を含まず且つ炭化水素基及び(ポリ)エーテル基あるいは水酸基(アルコール)の少なくとも1種を含む基が挙げられる。

【0031】

CO_2 親和性部分を有するノニオン系化合物としては、以下の構造のものが例示できる。

【0032】

$R_f - X - R_h$ ；

$R_f - A - X - R_h$ ；

$R_f - X - A - R_h$ ；

$R_h - X - R_f - X - R_h$ ；

$R_f - X - R_h - X - R_f$ 。

【0033】

本発明において有効である化合物は、 CO_2 親和性部分を有するノニオン系化合物であり、さらに高機能なめっき皮膜の作成を求めるには CO_2 親和性部分(R_f)と親水性基(R_h)のバランスが重要である。このバランスは夫々の基の炭素数で表すことが可能であり、以下の比であることが望ましい。親水性基が炭化水素の場合：それぞれの炭素数が20:1~1:2(特に10:1~1:1のものが望ましい)。親水性基がエーテル基を含む基である場合には20:1~1:1(特に5:1~2:1のものが望ましい)。

【0034】

一般にフッ素化化合物は炭化水素系化合物に比較して CO_2 中の機能が優れしており、本めっき操作でも CO_2 とめっき液を乳化させるために必要な化合物の添加量の低減に大きく寄与できた。さらに CO_2 親和性部分を有するノニオン系化合物は水溶性が低いことからめっき液中への溶解度が低く、めっき処理後のめっき液- CO_2 の分離時間も短縮でき、 CO_2 親和性部分を有するノニオン系化合物が既存の炭化水素系界面活性剤に比較して有効な添加剤であることを実証した。

【0035】

さらには CO_2 親和性部分を有するノニオン系化合物は、適度な親水性の点から良好な機能を示すことが判明した。これに対して、アニオン系のうちカルボン酸塩では使用中にめっき液(金属水溶液)の金属と不溶な塩を形成してしまい、良好なめっき皮膜形成及びめっき後の処理が出来なかった。さらにはアニオン系のうちスルホン酸塩類では後工程でノニオン系化合物ほど速やかにミセルが消滅しないため(めっき液の分離が不充分)、めっき液を含む気泡により配管詰まりを生じた。またアンモニウム塩のようなカチオン系界面活性剤では電気は流れるが、陰極へ界面活性剤が吸着してしまったためか、めっき皮膜は形成されなかった(比較例参照)。

【0036】

CO_2 親和性部分を有するノニオン系化合物としては、エーテル系又はエステル系の化合物、アルコール系の化合物、ポリアルキルシロキサン、フッ素化炭化水素、あるいは含フッ素ポリマー化合物が例示され、エーテル系又はエステル系化合物がより好ましい。

【0037】

エーテル系又はエステル系化合物の具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これら以外でも上記の炭素数比に由来する CO_2 親和性部分-親水性基間のバランスを満足すれば有効に機能する。これらは基体とめっき液及び CO_2 とのぬれ性や発生する水素の消泡性を最も効率良く制御出来るため、良好なめっき皮膜を形成することができる。

$F-(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)COO(CH_2)_mCH_3$ ($n=1 \sim 15$, $m=0 \sim 30$)

$F-(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)CH_2OOC(CH_2)_mCH_3$ ($n=1 \sim 15$, $m=0 \sim 30$)

$F-(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)CH_2O(CH_2)_mCH_3$ ($n=1 \sim 15$, $m=0 \sim 30$)

$F-(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)COO(CH_2CH_2O)_mCH_3$ ($n=1 \sim 15$, $m=1 \sim 10$)

$F-(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)COO(CH(CH_3)CH_2O)_mCH_3$ ($n=1 \sim 15$, $m=1 \sim 10$)

F-(CF₂CF₂O)_nCF₂COO(CH₂)_mCH₃ (n=1~15, m=0~30)
 F-(CF₂CF₂O)_nCF₂CH₂OOC(CH₂)_mCH₃ (n=1~15, m=0~30)
 F-(CF₂CF₂O)_nCF₂CH₂O(CH₂)_mCH₃ (n=1~15, m=0~30)
 F-(CF₂CF₂O)_nCF₂COO(CH₂CH₂O)_mCH₃ (n=1~15, m=1~10)
 F-(CF₂CF₂O)_nCF₂COO(CH(CH₃)CH₂O)_mCH₃ (n=1~15, m=1~10)
 CF₃(CF₂)_n-(CF₂CF₂O)_mCF₂COO(CH₂)_pCH₃ (n=1~8, m=1~15, p=0~30)
 CF₃(CF₂)_n-(CF₂CF₂O)_mCF₂COO(CH₂CH₂O)_pCH₃ (n=1~8, m=1~15, p=1~10)
 CF₃(CF₂)_n-(CF₂CF₂O)_mCF₂COO(CH(CH₃)CH₂O)_pCH₃ (n=1~8, m=1~15, p=1~10)
 F-(CF₂CF₂CF₂O)_nCF₂CF₂COO(CH₂)_mCH₃ (n=1~15, m=0~30)
 F-(CF₂CF₂CF₂O)_nCF₂CF₂CH₂OOC(CH₂)_mCH₃ (n=1~15, m=0~30)
 F-(CF₂CF₂CF₂O)_nCF₂CF₂CH₂O(CH₂)_mCH₃ (n=1~15, m=0~30)
 F-(CF₂CF₂CF₂O)_nCF₂CF₂COO(CH₂CH₂O)_mCH₃ (n=1~15, m=1~10)
 F-(CF₂CF₂CF₂O)_nCF₂CF₂CH₂O(CH₂CH₂O)_mCH₃ (n=1~15, m=1~10)
 F-(CF₂CF₂CF₂O)_nCF₂CF₂CH₂O(CH(CH₃)CH₂O)_mCH₃ (n=1~15, m=1~10)
 F-(CF₂CF₂CF₂O)_nCF₂CF₂COO(CH(CH₃)CH₂O)_pCH₃ (n=1~10, m=1~10, p=0~30)
 F-(CF(CF₃)CF₂O)_n(CF₂CF₂O)_mCF₂COO(CH₂)_pCH₃ (n=1~10, m=1~10, p=1~10)
 F-(CF(CF₃)CF₂O)_n(CF₂CF₂O)_mCF₂COO(CH₂CH₂O)_pCH₃ (n=1~10, m=1~10, p=1~10)
 F-(CF(CF₃)CF₂O)_n(CF₂CF₂O)_mCF₂COO(CH(CH₃)CH₂O)_pCH₃ (n=1~10, m=1~10, p=1~10)
 F-(CF(CF₃)CF₂O)_nCF(CF₃)COO(CH₂CH₂O)_mOCO(CF₃)CF(OCF₂(CF₃)CF)_pF (n=1~15, m=1~20, p=1~15)
 F-(CF(CF₃)CF₂O)_nCF(CF₃)COO(CH₂)_mOCO(CF₃)CF(OCF₂(CF₃)CF)_pF (n=1~15, m=1~30, p=1~15)
 F-(CF(CF₃)CF₂O)_nCF(CF₃)COO(CH(CH₃)CH₂O)_mOCO(CF₃)CF(OCF₂(CF₃)CF)_pF (n=1~15, m=1~20, p=1~15)
 CH₃(CH₂)_nOCOCF(CF₃) (CF(CF₃)CF₂O)_mCF(CF₃)COO(CH₂)_pCH₃ (n=0~20, m=1~20, p=0~20)
 CH₃(OCH₂CH₂)_nOCOCF(CF₃) (CF(CF₃)CF₂O)_mCF(CF₃)COO(CH₂CH₂O)_pCH₃ (n=1~10, m=1~20, p=1~10)
 CH₃(OCH₂CH(CH₃))_nOCOCF(CF₃) (CF(CF₃)CF₂O)_mCF(CF₃)COO(CH(CH₃)CH₂O)_pCH₃ (n=1~10, m=1~20, p=1~10)
 F-(CF(CF₃)CF₂O)_nCF(CF₃)CH₂O(CH₂)_m(CF₂)_pCF₃ (n=1~15, m=1~10, p=1~20)
 XCF₂(CF₂)_n(CH₂)_mO(CH₂)_pCH₃ (X=H, F, n=3~20, m=1~2, p=1~20)
 XCF₂(CF₂)_n(CH₂)_mO(CH₂CH₂O)_pCH₃ (X=H, F, n=3~20, m=1~2, p=1~10)
 XCF₂(CF₂)_n(CH₂)_mO(CH(CH₃)CH₂O)_pCH₃ (X=H, F, n=3~20, m=1~2, p=1~10)
 XCF₂(CF₂)_n(CH₂)_mOOC(CH₂)_pCH₃ (X=H, F, n=3~20, m=1~2, p=0~20)
 XCF₂(CF₂)_n(CH₂)_mCOO(CH₂)_pCH₃ (X=H, F, n=3~20, m=0~2, p=0~20)
 XCF₂(CF₂)_n(CH₂)_mCOO(CH₂CH₂O)_pCH₃ (X=H, F, n=3~20, m=0~2, p=1~10)
 XCF₂(CF₂)_n(CH₂)_mCOO(CH(CH₃)CH₂O)_pCH₃ (X=H, F, n=3~20, m=0~2, p=1~10)
 CH₃(CH₂)_mOOC(CF₂)_nCOO(CH₂)_pCH₃ (m=0~20, n=1~20, p=0~20)
 CH₃(OCH₂CH₂)_nOOC(CF₂)_nCOO(CH₂CH₂O)_pCH₃ (m=1~10, n=1~20, p=1~10)
 CH₃(OCH₂CH(CH₃))_nOOC(CF₂)_nCOO(CH(CH₃)CH₂O)_pCH₃ (m=1~10, n=1~20, p=1~10)
 CH₃(CH₂)_mCOO(CH(CH₃)CH₂O)_nCH₃ (m=1~20, n=1~30)
 CH₃(CH₂)_mO(CH(CH₃)CH₂O)_nCH₃ (m=1~20, n=1~30)

好みしいエーテル系又はエステル系部分フッ素化化合物を以下に示す：

F-(CF(CF₃)CF₂O)_nCF(CF₃)COO(CH₂)_mCH₃ (n=1~15, m=0~30) ;

F-(CF(CF₃)CF₂O)_nCF(CF₃)COO(CH₂CH₂O)_mCH₃ (n=1~15, m=1~10) ;

XCF₂(CF₂)_n(CH₂)_mO(CH₂)_pCH₃ (X=H, F, n=3~20, m=1~2, p=0~20) ;

及びXCF₂(CF₂)_n(CH₂)_mCOO(CH₂)_pCH₃ (X=H, F, n=3~20, m=0~2, p=0~20)。

【0038】

アルコール系部分フッ素化化合物としては、以下のものが例示できる。

$XCF_2(CF_2)_n(CH_2)_mOH$ ($X=H, F, n=3 \sim 20, m=1 \sim 2$)
 $HOCH_2(CH_2)_m(CF_2)_n(CH_2)_pCH_2OH$ ($m=1 \sim 20, n=1 \sim 20, p=1 \sim 20$)
 $F-(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)CH_2OH$ ($n=1 \sim 15$)
 $HOCH_2(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)CH_2OH$ ($n=1 \sim 15$)
 $HOCH_2CF(CF_3)(CF(CF_3)CF_2O)_mCF(CF_3)CH_2OH$ ($m=1 \sim 20$)
 $F-(CF_2CF_2O)_mCF_2CH_2OH$ ($m=1 \sim 20$)
 $HOCH_2(CF_2CF_2O)_mCF_2CH_2OH$ ($m=1 \sim 20$)
 $F-(CF_2CF_2CF_2O)_mCF_2CF_2CH_2OH$ ($m=1 \sim 20$)
 $F-(CF(CF_3)CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_mCF_2CH_2OH$ ($n=1 \sim 10, m=1 \sim 10$)
 $CF_3(CF_2)_n-(CF_2CF_2O)_mCF_2CH_2OH$ ($n=1 \sim 10, m=1 \sim 10$)
 ポリアルキルシロキサンとしては、以下のものが例示できる。
 $-(Si(CH_3)((CH_2)_3-(OCH_2CH_2)_p-OCH_3))_mO-(Si(CH_3)_2O)_n-$ ($m=10 \sim 100, n=10 \sim 100, p=1 \sim 10$)
 $-(Si(CH_3)((CH_2)_3-(OC_3H_6)_p-OCH_3))_mO-(Si(CH_3)_2O)_n-$ ($m=10 \sim 100, n=10 \sim 100, p=1 \sim 10$)
 $CH_3O-(Si(CH_3)_2O)-(O_2C(CH_2)_pCH_3))_mO-(Si(CH_3)_2O)_n-CH_3$ ($m=10 \sim 100, n=10 \sim 100, p=1 \sim 20$)
 $CH_3O-(Si(CH_3)_2O)-(Si(CH_3)_2O)_n-CH_3$ ($m=10 \sim 100, n=10 \sim 100$)

フッ素化炭化水素としては、以下のものが例示できる。

$X(CF_2)_m(CH_2)_nH$ ($X=H, F, n=3 \sim 20, m=1 \sim 20$)

含フッ素ポリマーとしては、以下のものが例示できる。

$-(CH_2CH(CO_2CH_2CH_2(CF_2)_mCF_3))_n-$ ($m=2 \sim 8, n=5 \sim 100$)
 $-(CH_2CH(OCH_2CH_2OCOCH_2CH_2(CF_2)_mCF_3))_n-$ ($m=2 \sim 8, n=5 \sim 100$)
 $-(CH_2CH(OCH_2CH_2OCO CF(CF_3))(OCF_2CF(CF_3))_mF)_n-$ ($m=1 \sim 15, n=5 \sim 100$)
 $-(CH_2CH(CH_2OCH_2CH_2(CF_2)_mCF_3))_n-$ ($m=2 \sim 8, n=5 \sim 100$)
 $-(CH_2CH(CH_2OCH_2CF(CF_3))(OCF_2CF(CF_3))_mF)_n-$ ($m=1 \sim 15, n=5 \sim 100$)

電気めっきを行う場合において、本発明で使用されるCO₂（超臨界、亜臨界又は液体）とめっき液の体積比は、めっき液:CO₂=5:95~95:5、好ましくは10:90~80:20、より好ましくは20:80~60:40である。

【0039】

本発明で使用されるCO₂親和性部分を有するノニオン系化合物は市販品であるか、公知の方法により当業者には容易に製造することが可能である。

【0040】

本発明でのCO₂親和性部分を有するノニオン系化合物の使用量は、金属水溶液に対して0.001~10wt%程度、好ましくは0.01~5wt%程度、より好ましくは0.1~1wt%程度であることが望ましい。特にCO₂親和性部分を有するノニオン系化合物の高機能性により0.1wt%程度の使用量で充分機能するため、この点でも炭化水素系の化合物より優れている。

【0041】

さらに以下に示す有機溶媒（助溶剤）の添加も可能である。例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類、アセトニトリル、酢酸エチルなどのエステル類、エチルエーテルなどのエーテル類、フロン類、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化物があり、特に毒性が低く低分子量のものが望ましい。

【0042】

なお、本発明において使用されるCO₂は液体、亜臨界、超臨界状態で使用される。また二相系であるため攪拌が必要とされる。ここで攪拌とは磁気的攪拌、機械的攪拌、ないし超音波照射などによるミキシングが挙げられる。具体的な回転数については、CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物の種類や装置の規模、攪拌方法によっても変わるために、実際の操作のなかで最適化する必要がある。

【0043】

本明細書において、電気めっきの概念には、電気めっき以外に、電解酸化、電解還元等の電極反応、電気化学分析、金属の腐食・防食・不動態化等が包含される。

【0044】

本発明の電気めっき反応の温度は、10~100°C程度である。

【0045】

圧力は 0.1~30MPa、好ましくは、1~20MPa、より好ましくは、5~15 MPaである。

【0046】

攪拌としては、磁気的攪拌ないし機械的攪拌の場合、100~100000 rpm、好ましくは400~1000 rpmが例示され、超音波照射の場合、20 kHz~10 MHzが例示される。

【0047】

電解メッキを行う場合、水相に電解質、特に1種ないし複数の金属を含む電解質を溶解させる。このような電解質の金属としてはNi, Co, Cu, Zn, Cr, Sn, W, Fe, Ag, Cd, Ga, As, Cr, Se, Mn, In, Sb, Te, Ru, Rh, Pd, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, Re, Os, Ir, Pt等が例示され、電解質としては、これらの水溶性の塩化物、臭化物、ヨウ化物などのハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、スルファミン酸塩、酢酸塩などの有機酸塩、シアン化物、酸化物、水酸化物、錯体等が例示される。

【0048】

本発明の電気めっき用の添加剤を用いることにより、めっき後の二酸化炭素と金属水溶液との混濁液の消泡（分離）を速やかに行うことができる。

【0049】

例えば、10MPa、50°C、500r.p.m.での攪拌の際には、本発明の電気めっき用の添加剤を使用したときの攪拌を止めてからの消泡時間は、通常10分以下、好ましくは5分以下である。

【0050】

本発明で得られためっき被膜は、以下のようないくつかの特徴を有する。

- (1) 径が1μm以上のピンホールが1cm²当たり1個以下；
- (2) 被膜の厚みが1μm以下；および
- (3) 被膜の面粗度が10nm以下。

【0051】

なお、めっき被膜の面粗度は、走査型電子顕微鏡写真により測定可能である。

【0052】

このような高品質の金属薄膜を超臨界めっきで作成するには、本発明の界面活性剤を使用すれば可能である。

【実施例】

【0053】

以下実施例、参考例で本発明を具体的に説明するが、本発明はこれだけに限定されるものでは無い。

実施例 1

図1は本発明実施例で用いた装置である。

【0054】

内容積が50ccの高圧容器8にニッケルめっき浴（ワット浴：硫酸ニッケル280g/L、塩化ニッケル60g/L、ホウ酸50g/L、光沢剤適量）を20cc、F(CF₃)CF₂O)₃ CF(CF₃)COO(CH₂CH₂O)₂CH₃をめっき浴に対して0.3wt%入れ、陰極に脱脂した真鍮板、陽極に純ニッケル板（それぞれ表面積4cm²）を取り付け密封し、恒温槽4で温度を50°Cに上げた後、液送ポンプ3及び圧力調整器10で10MPaまでCO₂を封入した。スターラー5で回転子6を500r.p.m.で回転させることでCO₂-めっき液を攪拌し、5A/dm²で6分間通電し、ニッケルめっきを行った。通電終了後は、減圧した後、陰極板を取り出し、十分な水洗を行い走査型電子顕微鏡(SEM)で表面観察を行った。得られた走査型電子顕微鏡写真を図2に示す。

実施例 2

CO_2 親和性部分を有するノニオン系化合物として、 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ を用いた以外は実施例 1と同じ方法でめっきを行った。

【0055】

得られた走査型電子顕微鏡写真を図 3 に示す。

実施例 3

CO_2 親和性部分を有するノニオン系化合物として、 $\text{F}(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_{10}\text{H}$ を用いた以外は実施例 1と同じ方法でめっきを行った。

【0056】

得られた走査型電子顕微鏡写真を図 4 に示す。

実施例 4

CO_2 親和性部分を有するノニオン系化合物として、 $\text{F}(\text{CF}_2)_7\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ を用いた以外は実施例 1と同じ方法でめっきを行った。

【0057】

得られた走査型電子顕微鏡写真を図 5 に示す。

実施例 5

CO_2 親和性部分を有するノニオン系化合物として、 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_4\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ を用いた以外は実施例 1と同じ方法でめっきを行った。

【0058】

得られた走査型電子顕微鏡写真を図 6 に示す。

実施例 6

CO_2 親和性部分を有するノニオン系化合物として、 $\text{F}(\text{CF}_2)_7\text{COO}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ を用いた以外は実施例 1と同じ方法でめっきを行った。

【0059】

得られた走査型電子顕微鏡写真を図 7 に示す。

実施例 7

CO_2 親和性部分を有するノニオン系化合物として、 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ を用いた以外は実施例 1と同じ方法でめっきを行った。

【0060】

得られた走査型電子顕微鏡写真を図 8 に示す。

比較例 1

CO_2 親和性部分を有するノニオン系化合物の代わりに、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$ を 3 wt % 用いた以外は実施例 1と同じ方法でめっきを行った。後工程では気泡の発生により配管詰まりが発生した。

【0061】

得られた走査型電子顕微鏡写真を図 9 に示す。SEM観察よりピンホールは存在しないものの、 CO_2 親和性部分を有するノニオン系化合物を用いたのに比較して、表面の粒子の粗さが目立つ。

比較例 2

実施例 1と同じ組成のめっき液を用いて、 CO_2 を加えない既存の方法でめっきを行った。

【0062】

得られた走査型電子顕微鏡写真を図 10 に示す。大きなピンホールの発生を認める。

比較例 3

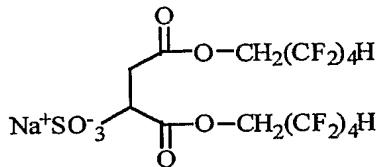
CO_2 親和性部分を有するノニオン系化合物の代わりに、 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{14}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COO}^- \text{N}^+ \text{H}_4$ を用いた以外は実施例 1と同じ方法でめっきを行った。電気が流れず、めっき皮膜の形成が見られなかった。また反応後の装置内にゲル状の溶液が形成していた。

比較例 4

CO_2 親和性部分を有するノニオン系化合物の代わりに、下記式

【0063】

【化1】



【0064】

で示した化合物を用いた以外は実施例1と同じ方法でめっきを行った。電気は流れめっきは出来たが、後工程で減圧時に乳化しためっき液からなる泡が装置から溢れるとともに、配管内にも浸入した。

比較例5

CO_2 親和性部分を有するノニオン系化合物の代わりに、 $\text{F}(\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_3(\text{CF}_3)\text{CFCONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$ を用いた以外は実施例1と同じ方法でめっきを行った。電気は流れず、陰極表面に褐色の物質の付着が認められた。

実施例1～7と比較例1（炭化水素系界面活性剤使用）の表面観察写真を比較すると、明らかに実施例1～7のめっき面はピンホールがなく且つ表面粗さが小さい、良好なめっき皮膜形成していることが判る（SEM観察から、明らかに炭化水素系化合物使用時より面粗度が小さい）。さらに炭化水素系界面活性剤は、めっきが出来ても後処理に手間がかかるなど問題点が存在した（比較例1）。

【0065】

またフッ素系界面活性剤を使用してもアニオン型ではめっきが出来なかったり、後処理に手間がかかるなど問題点があり、またカチオン型化合物ではめっきが出来なかった。この様に本技術では、使用する添加剤の構造に由来する性質により形成されるめっき皮膜に大きな差が出来ることが判った。以上から本発明の CO_2 親和性部分を有するノニオン系化合物を使用することにより、液体、亜臨界又は超臨界 CO_2 めっきの利点が生きた高品質のめっき皮膜が形成できることが判った。

【図面の簡単な説明】

【0066】

- 【図1】本発明実施例で用いた装置。
- 【図2】実施例1で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。
- 【図3】実施例2で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。
- 【図4】実施例3で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。
- 【図5】実施例4で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。
- 【図6】実施例5で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。
- 【図7】実施例6で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。
- 【図8】実施例7で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。
- 【図9】比較例1で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。
- 【図10】比較例2で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。

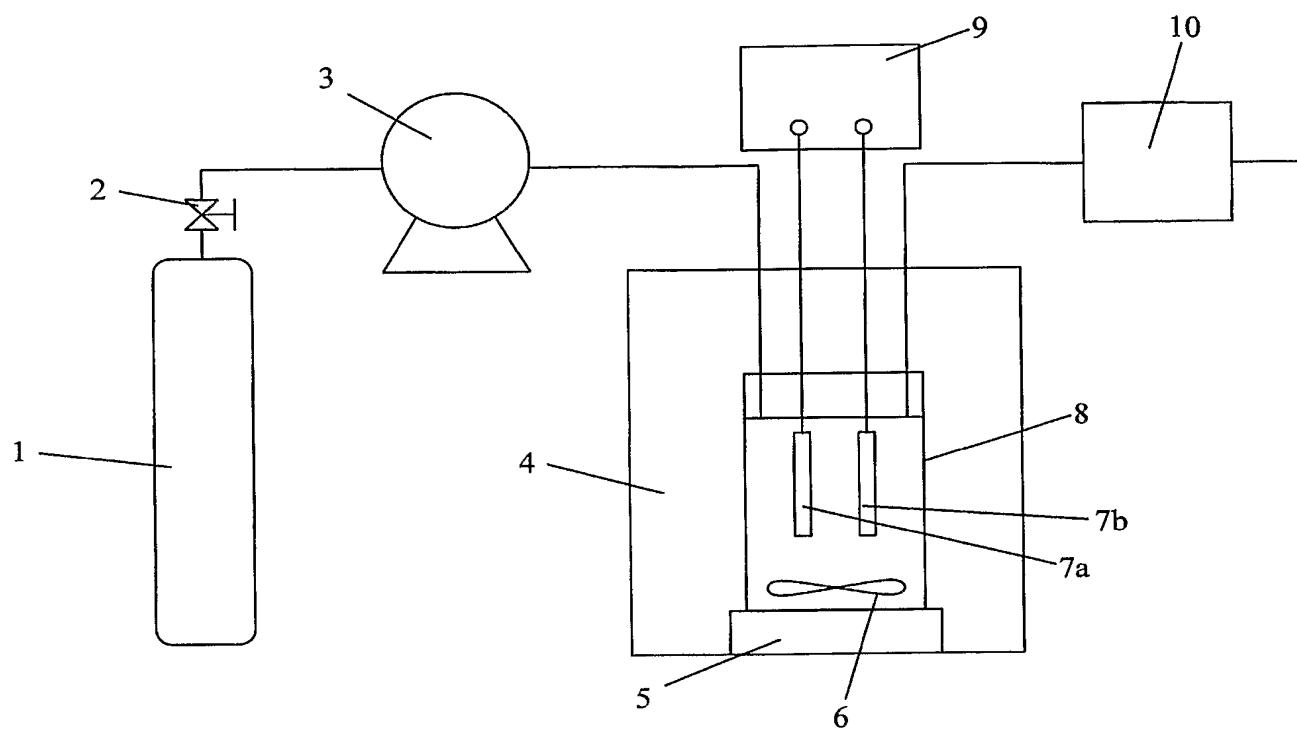
【符号の説明】

【0067】

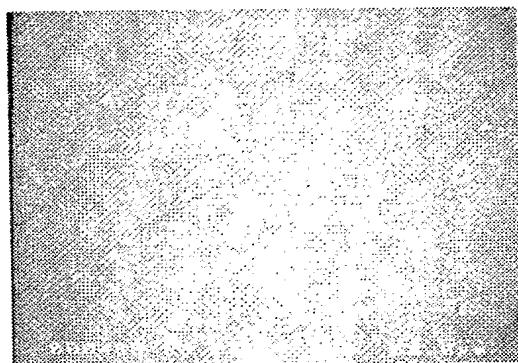
- 1 二酸化炭素ボンベ
- 2 バルブ
- 3 液送ポンプ
- 4 恒温槽
- 5 スターラー
- 6 回転子
- 7 a 電極（陽極）
- 7 b 電極（陰極）

- 8 高圧容器
- 9 めっき用電源
- 10 圧力調整器

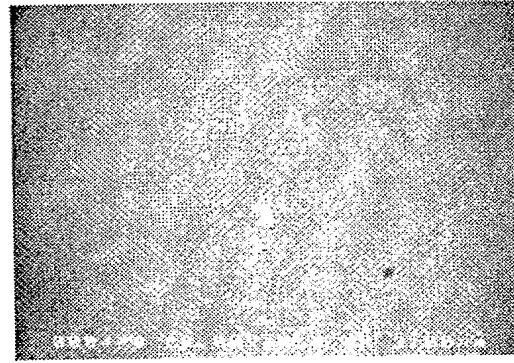
【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】

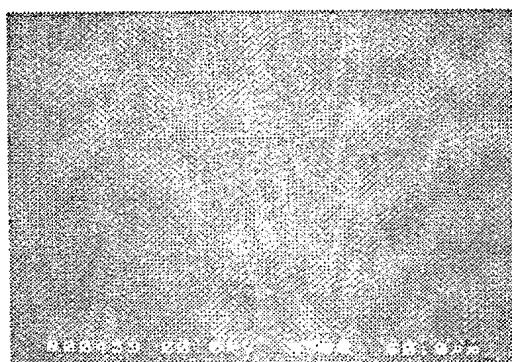


X500

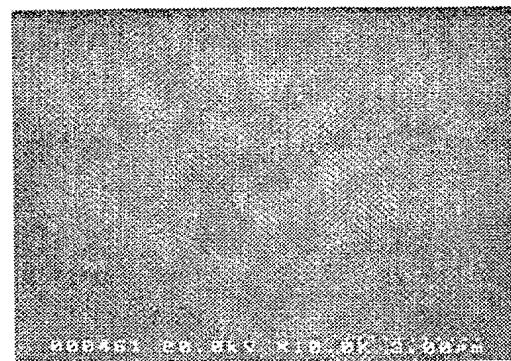


X10000

【図3】

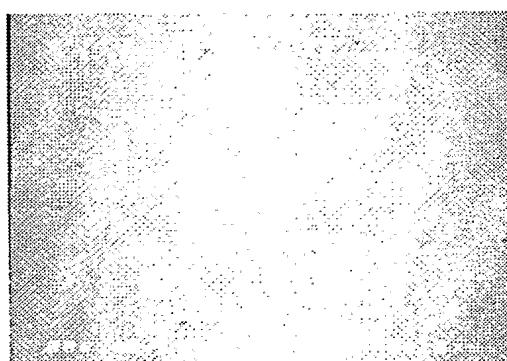


X500

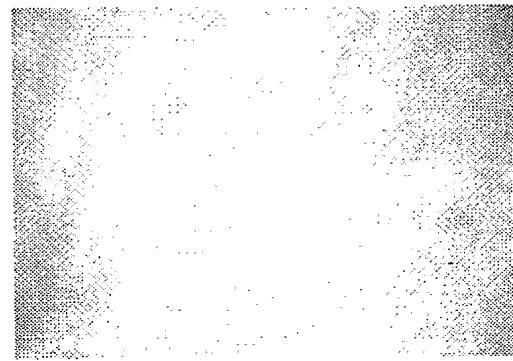


X10000

【図4】

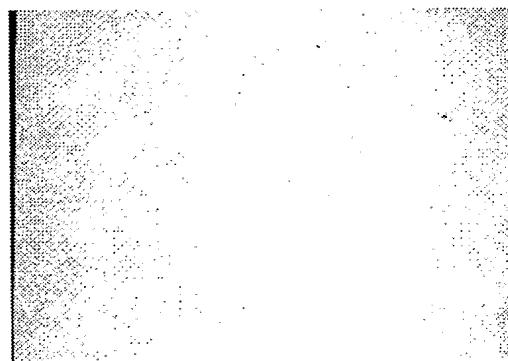


X500

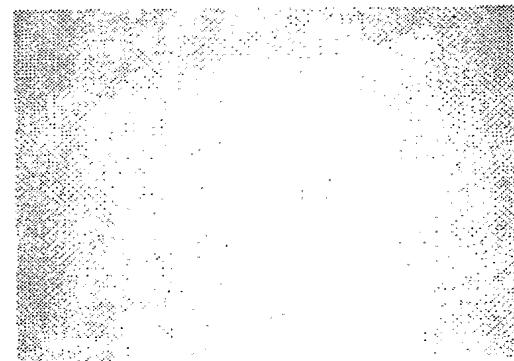


X10000

【図5】

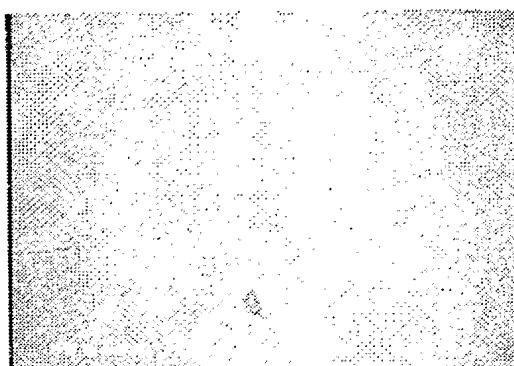


X500

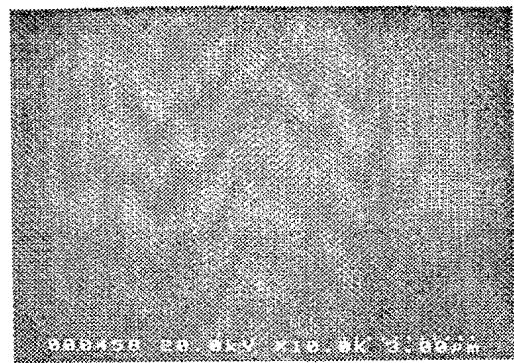


X10000

【図6】

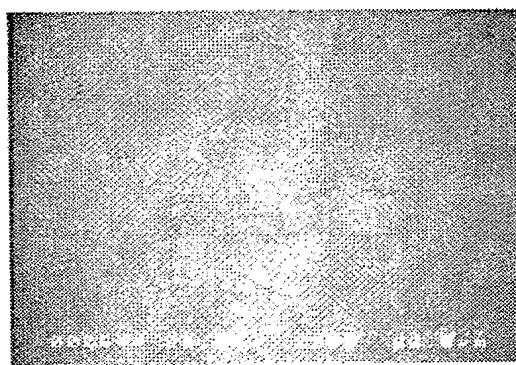


X500

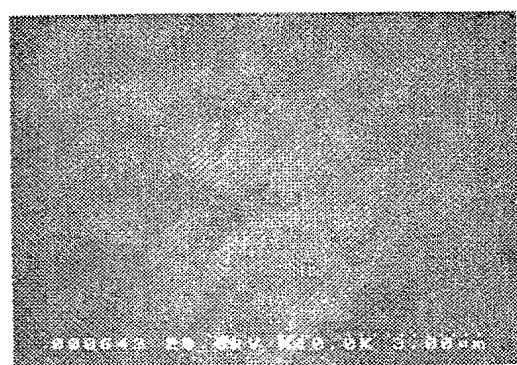


X10000

【図7】

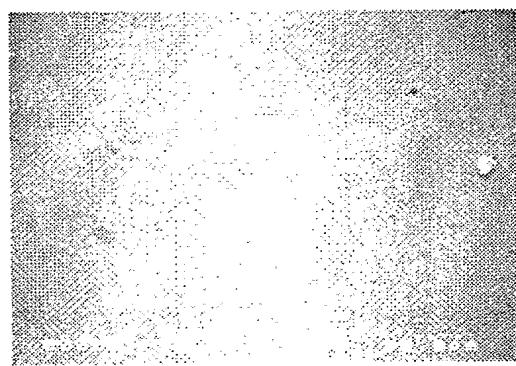


X500

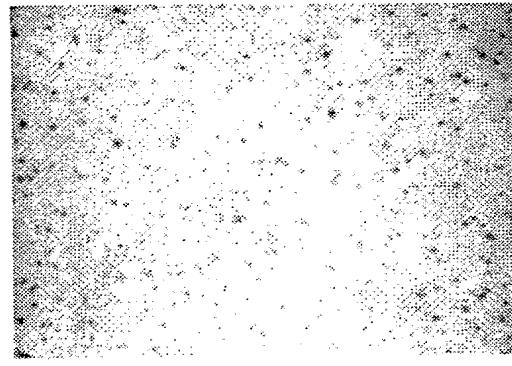


X10000

【図8】

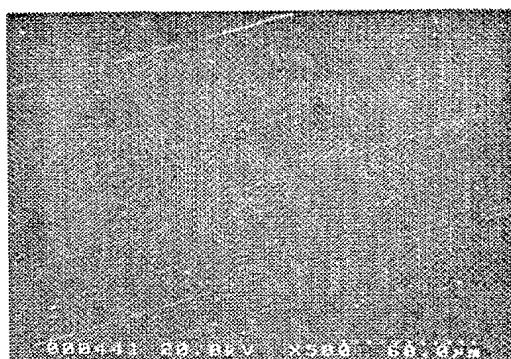


X500

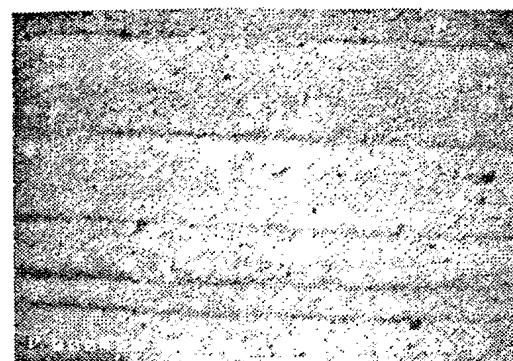


X10000

【図9】

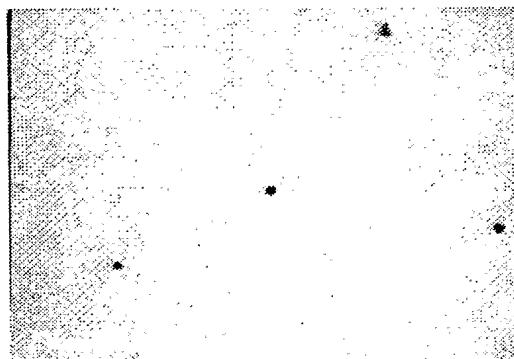


X500

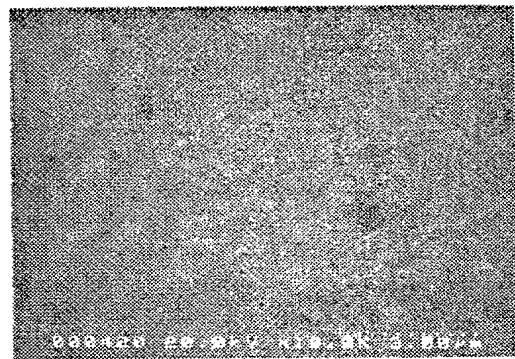


X10000

【図10】



X500



X10000

【書類名】要約書

【要約】

【課題】電気化学反応工程の効率化を行なうと共に、非常に良好な金属皮膜を形成させる

。 【解決手段】金属塩を含む水溶液とCO₂の共存下に電気メッキを行う方法であって、CO₂は液体、亜臨界または超臨界状態で存在し、CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物を前記水溶液とCO₂の共存系にさらに添加することを特徴とする方法。

【選択図】図1

特願 2004-035281

出願人履歴情報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
氏名 ダイキン工業株式会社